

**223. Karl Freudenberg, Werner Kuhn, Walter Dürr,
Fritz Bolz und Gustav Steinbrunn: Die Hydrolyse der Polysaccharide (14. Mitteil. über Lignin und Cellulose)^{1).}**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. April 1930.)

Vor 9 Jahren wurde in der ersten Abhandlung dieser Reihe²⁾ die Ausbeute an Cellobiose, die bei der Acetolyse der Cellulose entsteht, unter dem Gesichtspunkt erörtert, daß in der Cellulose eine Kette von gleichartig verknüpften Glucose-Molekülen vorliegt. Es konnte gezeigt werden, daß die gefundene Menge, etwa 40%, mit dieser Auffassung in bester Übereinstimmung steht. Wenn man nämlich annimmt, daß in der Kette alle Bindungen, einerlei ob am Ende oder in der Mitte, ob in großen oder kleineren Stücken, gleich schnell gelöst werden, so müßte (vergl. die Tabelle S. 1505 der voranstehenden Abhandlung) die Ausbeute an Biose in homogener Phase ein Maximum von etwa 30% durchlaufen; wenn andererseits alle zwischen-durch entstandene Biose unlöslich abgeschieden würde, so müßte die Ausbeute auf 67% steigen, ohne indessen diesen Betrag je zu überschreiten^{3).} Da der größere Teil der Biose während der Reaktion auskristallisiert, müßte die Ausbeute zwischen 30 und 67% liegen, was wirklich zutrifft. Versuche über die Zersetzung der Biose gaben die Möglichkeit einer Schätzung der nicht ausgeschiedenen, sondern weiter gespaltenen Biosen-Menge, und dies hatte wiederum im Einklang mit der Kettenformel zu der genaueren Feststellung geführt, daß während des ganzen Acetylens-Verlaufes nicht viel mehr als 60% Biose entsteht; eine Tatsache, die schon für sich allein genügt, die Biosan-Formel (Cellobiose-anhydrid), die 100% verlangt, zu widerlegen.

Wenn man zunächst annimmt, daß bei Stücken von n Glucosen alle Glucose-, oder, was dasselbe ist, Cellobiose-Reste, gleichmäßig verknüpft sind und die Spaltungsgeschwindigkeit der einzelnen Bindung zwar von der Größe des Gesamtstückes, nicht aber von der Lage der zu lösenden Bindung abhängig sei, so würde noch immer die während der Reaktion insgesamt gebildete Cellobiose gleich 67% sein (vergl. voranstehende Arbeit S. 1506, Absatz 2); aber die im optimalen Zeitpunkt im homogenen Gemisch vorhandene maximale Ausbeute könnte schon wesentlich von 30% verschieden sein. Diese Beträge von 67% bzw. von 30% würden aber insbesondere dann nicht erreicht, wenn die kleinen Stücke leichter und die großen vom Ende her aufgespalten werden. Überschritten würden diese Ausbeuten an Cellobiose bei ungleichmäßiger Verknüpfung, z. B. wenn alternierende Unterschiede vorlägen, etwa derart, daß jede zweite Bindung eine andere Spaltungsgeschwindigkeit hätte als die dazwischen liegende.

Es lag nahe, die Betrachtungen über die Ausbeuten durch eine Untersuchung der Geschwindigkeiten des Polysaccharid-Zerfalls zu ergänzen. Ein Teil der in dieser Absicht unternommenen Vorarbeit — Messungen an Disacchariden und anderen Zucker-Derivaten — wurde bereits vor einiger Zeit veröffentlicht^{4).} Eine vorläufige Mitteilung über die Messungen an

¹⁾ 12. u. 13. Mitteil.: B. 62, 3078 [1929], 68, 535 [1930]. ²⁾ B. 54, 767 [1921].

³⁾ Die eingehende Begründung dieser Beziehungen und eine Verallgemeinerung auf den Fall, daß nach der Ausbeute an beliebigen anderen Bruchstücken gefragt wird, ist in der voranstehenden Mitteilung enthalten. In beschränktem Umfange wurden ähnliche Beziehungen bereits im Jahre 1921 verwendet und waren damals von Hrn. W. Kossel rechnerisch behandelt worden.

⁴⁾ B. 61, 1735 [1928].

Cellulose und Stärke wurde Ende 1928 der Heidelberger Akademie vorgelegt^{5).} Im Mai 1929 veröffentlichten K. H. Meyer, H. Hopff und H. Mark gleichlaufende Versuche über die Stärke⁶⁾, die in der vöranstehenden Abhandlung des Hrn. W. Kuhn bereits erörtert sind und in dieser Mitteilung besprochen werden.

Die Versuchs-Anordnung.

In unserer früheren Mitteilung wurden bereits die Konstanten k des hydrolytischen Zerfalls (70° , 0.1-n . Zucker-Lösung, $n_{1/2}$ -Schwefelsäure) von Cellobiose ($3.4 \cdot 10^{-4}$) und Maltose ($6.0 \cdot 10^{-4}$; $c = c_0 \cdot e^{-kt}$; t in Minuten) mitgeteilt.

Unter den gleichen Bedingungen wurde jetzt die Stärke untersucht. Da diese Versuchs-Anordnung jedoch bei der Cellulose wegen ihrer Unlöslichkeit unmöglich ist, mußte für diese und zum Vergleich auch für die Stärke und die beiden Disaccharide 50-proz. Schwefelsäure gewählt werden. Auch das Cellodextrin (Biosan von K. Hess) wurde in den Kreis der Untersuchung gezogen. Es handelt sich bei diesem Abbau nicht um eine gewöhnliche, vom Wasserstoff-Ion katalytisch beschleunigte Hydrolyse, sondern es ist klar, daß hier das Schwefelsäure-Molekül als solches wesentlich an der Reaktion beteiligt ist.

8.1 g Ramie (Trockengewicht) werden bei 18° mit 680 ccm Schwefelsäure, $d = 1.560$ (20°), übergossen. In einem Zeitraum von 40 Min. löst sich bei gründlichem Durcharbeiten alles bis auf geringfügige Trübungen. Die Lösung wird nach dieser Zeit mit Eis auf das spezif. Gew. 1.420 (20°) verdünnt. Ohne die Vorbehandlung mit stärkerer Säure erhält man keine Lösung. Jetzt wird mit Säure von gleichem Gewicht auf 1000 ccm aufgefüllt. Die Dauer dieser Operation beträgt von Anfang an 70 Min.

Für die Messungen bei 18° blieb die Flüssigkeit im Thermostaten-Raum stehen, für die Versuche bei 30° wurde jetzt erst im Thermostaten angewärmt. Nach 30 Min. war die Temperatur erreicht. Für die optischen Versuche muß die Lösung von Cellulose und Cellodextrin mit etwas reiner und trockner Kieselgur gut umgerührt und zentrifugiert werden.

Die Ansätze von Cellodextrin und Cellobiose, Stärke und Maltose werden ebenso bereitet, nur werden bei den Disacchariden 8.55 g verwendet. Vergleichsversuche mit Glucose (9.0 g) ergeben bei 18° im Verlaufe eines Monats und bei 30° in einer Woche einen Rückgang der Drehung um $1-2\%$ des Gesamtwertes, des Titrationswertes um $3-5\%$. Bei allen Spaltversuchen wurde der so um $1-2$, bzw. $3-5\%$ reduzierte Endwert der Glucose gefunden. Zur Kontrolle wurde die Spaltung stets bis zum Endwert durchgeführt.

Zur Bestimmung wurden jeweils 20 ccm mit 70 ccm Wasser verdünnt, mit Natronlauge ($1:1$) auf Lackmus neutralisiert und nach dem Verfahren von R. Willstätter und G. Schudel titriert: Die neutralisierte Lösung wird mit $n_{1/10}$ -Jodlösung versetzt und zwar etwa dem 1.6-fachen des erwarteten Jodverbrauches. Jetzt wird innerhalb von 2 Min. mit $n_{1/10}$ -Natronlauge versetzt, bis ein sofort herausgenommener ccm mit 1.2 ccm Alizarin Gelb-Lösung (50 mg in 100 ccm Alkohol) dieselbe Farbtönung hervorruft wie 1 ccm einer Mischung von 16.7 ccm $n_{1/10}$ -Jodlösung, 10 ccm Wasser und

⁵⁾ Sitzungsberichte 1928, 19. Abhandl. In der vorletzten Zeile soll es heißen: „hierüber“ und „langwierig“. ⁶⁾ B. 62, 1103 [1929].

25 ccm $n/10$ -Natronlauge. 20 Min. nach der Zugabe wird das Jod zurücktitriert. Die große Menge der Salze erschwert die genaue Titration. Meistens bleiben die gefundenen Werte um einige Prozente hinter den errechneten zurück. Da bei jeder Versuchsreihe der Anfangs- und Endwert bestimmt wurde, fallen diese Störungen nicht ins Gewicht.

Die Bestimmung mit Kupfer versagte unter den gegebenen Bedingungen vollständig. Der Grund ist einfach: Schon Cellobiose reduziert mehr Kupfer als $1/2$ Glucose, weil bei der Reaktion nach Zerstörung des ersten Glucose-Restes auch der zweite in Mitleidenschaft gezogen wird. Bei höheren Spaltstücken ist ein im Verhältnis noch größerer Kupferverbrauch zu erwarten. Außerdem ist die Reaktion von der Konzentration abhängig. Nach unserer Erfahrung ist sie zur Analyse von Hydrolysen-Gemischen der Polysaccharide unbrauchbar⁷⁾. Bei der Hydrolyse von Disacchariden kann die Kupfermethode herangezogen werden, wenn man die Ungenauigkeit vernachlässigt, die durch die Abhängigkeit von der Konzentration verursacht wird. Jod-Titration und optischer Verlauf stimmen hier sehr gut zusammen. Für die Auswertung des optischen Verlaufs bei der Hydrolyse von Polysacchariden müssen jedoch bestimmte Voraussetzungen gemacht werden, die weiter unten besprochen werden.

Die Messungen und ihre Auswertung.

Abbau der Cellobiose in Schwefelsäure bei 18° .

Die Reaktion ist in rund 30 Tagen beendet. Zur Veranschaulichung der Streuung und Übereinstimmung zwischen titrimetrischen und polarimetrischen Messungen sei eine Messungsreihe angeführt.

Tabelle I.

Min.	ccm $n/10$ -Jod	2α	k. 10^4	
			titr.	pol.
0	10.00	+0.74°	--	--
100	—	0.75°	--	--
162	10.18	—	--	--
2815	12.60	—	1.10	--
4230	13.62	—	1.08	--
4240	—	0.88	--	1.02
5680	—	0.93	--	1.13
7120	—	0.96	--	1.12
7570	13.55	—	1.03	--
8560	—	0.98	--	1.07
10000	—	0.995	--	1.02
10170	16.62	—	1.09	--
11340	—	1.01	--	0.99
11850	17.09	—	1.07	--
12890	17.34	—	1.06	--
14440	17.91	—	1.12	--
15660	—	1.06	--	1.03
17290	18.33	—	1.08	--
18540	—	1.08	--	1.02
33190	{ 19.60 19.85	— +1.14	--	--
		Durchschnitt K. $11^4 =$	1.07	1.05

⁷⁾ vergl. dagegen K. H. Meyer, H. Hopff u. H. Mark, B. 62, 1103 [1929].

z weitere titrimetrische Messungen ergaben 1.14 und 1.12; Durchschnitt 1.095; als besten Wert sehen wir $k = 1.07 \times 10^{-4}$ an.

Abbau der Cellulose bei 18°.

Der Versuch ist in 50–60 Tagen beendet. 0.162 g Cellulose (Trockengewicht) verbrauchen bei der ersten, 70–100 Min. nach Beginn der Auflösung vorgenommenen Titration 0.5 ccm $n/10$ -Jod. Durch Extrapolation kann auf einen Anfangsverbrauch q_0 = weniger als 0.4 ccm geschlossen werden. Der Endverbrauch ist $q_\infty = 19$ ccm. Die Drehung (Ablesung 2 Stunden nach der Zusammengabe) beginnt bei $+0.03 - 0.04^\circ$ im 2-dcm-Rohr und endet bei $\Psi_\infty = +1.14 - 1.16^\circ$. Der extrapolierte Anfangswert ist $\Psi_0 = 0.03^\circ$.

Die folgende Tabelle enthält die gemittelten Ergebnisse von 3 titrimetrischen und den zugehörigen polarimetrischen Versuchsreihen.

Tabelle 2.

Min.	titrimetrisch				polarimetrisch		
	$P \cdot 10^4$	I-a			I-a'		
		gefunden	berechnet nach (10)	(11b)	gefunden	berechnet nach (6; 10)	(7; 11b)
0	(0.390)						
2610	0.406	0.90	0.899	0.901	0.860	0.875	0.881
5250	0.425	0.80	0.802	0.798	0.745	0.763	0.766
7930	0.448	0.70	0.705	0.700	0.630	0.656	0.662
10880	0.468	0.60	0.603	0.598	0.534	0.548	0.558
14100	0.491	0.50	0.500	0.499	0.430	0.447	0.460
17400	0.526	0.40	0.409	0.411	0.342	0.360	0.375
21600	0.557	0.30	0.304	0.319	0.254	0.261	0.288
27100	0.593	0.20	0.202	0.224	0.166	0.170	0.200
36400	0.632	0.10	0.095	0.121	0.079	0.078	0.107

Aus den titrimetrischen Daten (Verbrauch q_t zur Zeit t) ist der Spaltungsgrad a gewonnenen vermöge:

$$I - a = \frac{q_\infty - q_t}{q_\infty - q_0}; \quad a = \frac{q_t - q_0}{q_\infty - q_0} \quad \dots \quad (1).$$

Diese Zahl dürfte die tatsächlich vorhandene Zahl von Aldehydgruppen richtig wiedergeben.

P ist aus der Zahl der Minuten (t) und dem zugehörigen (titrimetrischen) Spaltungsgrad (a) ermittelt mit Hilfe der Beziehung:

$$P = \frac{I}{t} \ln \frac{I}{I - a} \quad \dots \quad (2).$$

Im Falle einer monomolekularen Reaktion ist P unabhängig von t gleich der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion. Bei unserer Reaktion ist also P die zwischen den Zeiten 0 und t maßgebende mittlere Geschwindigkeitskonstante.

Aus den polarimetrischen Messungen wurde, zunächst versuchsweise, a' berechnet (drittletzte Spalte, Tabelle 2) durch den zu (I) analogen Ansatz:

$$1 - a' = \frac{\Psi_\infty - \Psi_t}{\Psi_\infty - \Psi_0}; \quad a' = \frac{\Psi_t - \Psi_0}{\Psi_\infty - \Psi_0} \dots \dots \dots \quad (3).$$

Wie aus der drittletzten Spalte ersichtlich ist, eilt die Drehung (polarimetrisch ermittelter Spaltunggrad a') der titrimetrisch ermittelten Bildung von Aldehydgruppen voraus. Die dem Ansatz (3) zugrunde liegende Hypothese über das Drehungsvermögen der Bruchstücke und eine Berichtigung dieses Ansatzes (vorletzte und letzte Spalte der Tabelle 2) sollen weiter unten behandelt werden.

Zuerst soll der titrimetrisch ermittelte Versuchsverlauf unter den in der voranstehenden Arbeit ins Auge gefassten Gesichtspunkten diskutiert werden; d. h. es soll versucht werden, den Reaktionsverlauf darzustellen durch die Formeln (9), (10) und (11b) der voranstehenden Abhandlung.

In jenen Formeln kommen je zwei Konstanten k_1 und k_2 vor; k_2 ist dabei übereinstimmend in allen Fällen die Reaktionskonstante der Zweier-Stücke und durch die Abbauversuche der Biosen eindeutig festgelegt (für Cellobiose bei 18° ist k_2 gleich $1.07 \cdot 10^{-4}$). Frei wählbar ist nur die Konstante k_1 . Sie ist, ebenfalls in allen drei Fällen, gleich der Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion, indem sowohl bei (9), (10) wie (11b):

$$\left(\frac{\delta a}{\delta t} \right)_{t=0} = k_1$$

ist. k_1 wäre also mit unserem P_0 , dem für die Zeit $t = 0$ extrapolierten Wert der durch (2) definierten Größe P zu identifizieren. Ihre Bedeutung wäre in (9) und (10) die Geschwindigkeitskonstante, mit der die in größeren Ketten befindlichen Cellulose-Bindungen aufspalten. Im obigen Beispiel (Tabelle 2) ergab die Rückwärts-Extrapolation den Wert $P_0 = k_1 = 0.39 \cdot 10^{-4}$. In der Folge hat sich aber gezeigt, daß für die Berechnung dieser wichtigen Größe eine zuverlässiger Methode gegeben werden kann, als eine immerhin etwas unsichere Extrapolation:

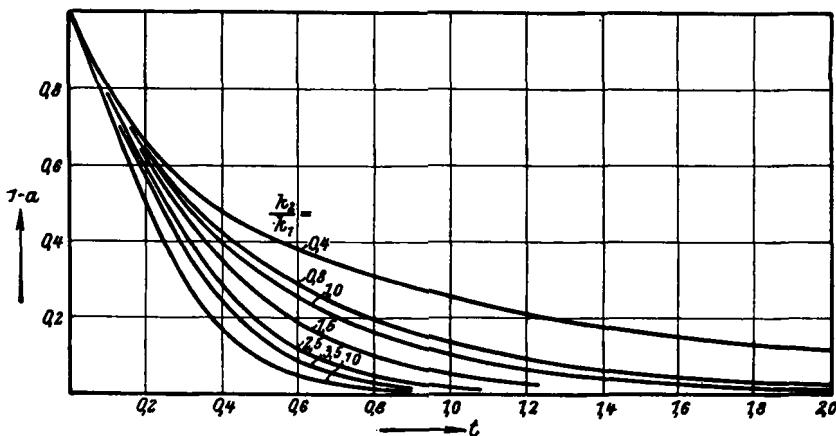
Wie bemerkt, ist der Verlauf von (9), (10) und (11b) durch k_1 und k_2 bestimmt, k_2 dabei durch Messungen an Biosen getrennt feststellbar. Es genügt daher, neben k_2 einen einzigen zuverlässig bekannten Punkt der Reaktionskurve zu besitzen, um daraus k_1 eindeutig zu ermitteln. Als zuverlässige Größe haben wir den Zeitpunkt betrachtet, wo die Spaltung $a = 0.5$ (50%) betrug.

Der Reaktionsverlauf wurde zunächst für $k_1 = 2.303$ und verschiedene Werte von k_2/k_1 numerisch je nach Formel (9), (10) und (11b) ausgewertet. Einige derartige Kurven, die der Formel (10) entsprechen, sind in Figur I graphisch dargestellt. Der Zeitpunkt t_{50} , wo $a = 0.50$ ist, ist für jede dieser Kurven charakteristisch. Wenn wir darum analog Formel (2) (diese Arbeit):

$$P_{50} = \frac{1}{t_{50}} \cdot \ln \frac{1}{1 - 0.5} \dots \dots \dots \quad (2a).$$

setzen so ist durch P_{50} der Wert von k_2 und damit auch k_2/P_{50} eindeutig bestimmt. Bei unseren Versuchen ist k_2/P_{50} experimentell gegeben, und zwar, wie sich aus der Bestimmungsweise von P_{50} und k_2 ergibt, unabhängig von den zur Messung der Zeit benützten Einheiten. Aus k_2/P_{50} kann darum

rückwärts k_2/k_1 und damit k_1 gefunden werden. Durch passende Wahl der Zeiteinheit kann zum Schluß noch k_1 wieder gleich 2.303 gemacht und damit der Anschluß an die Figur 1 hergestellt werden.



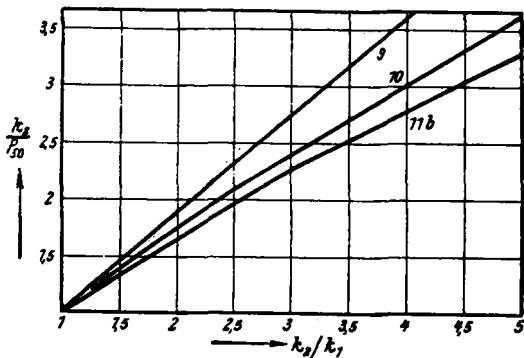
Figur 1.

Abhängigkeit des Spaltungsgrades von der Zeit (berechnet nach Formel (10)) mit $k_1 = 2.303$; verschiedene Werte von $\frac{k_2}{k_1}$.

Tabelle 3 und Figur 2 geben eine Übersicht über zusammengehörige Werte von k_2/k_1 und k_2/P_{50} und zwar für alle drei ins Auge gefaßten Reaktionsformeln (9), (10) und (11b).

Tabelle 3.

$\frac{k_2}{k_1}$		$\frac{k_2}{P_{50}}$	
	Formel 9	10	11b
1	1	1	1
1.5	1.46	1.37	1.33
2.5	2.32	2.07	1.95
3.5	3.16	2.69	2.50
5	4.39	3.62	3.30



Figur 2.

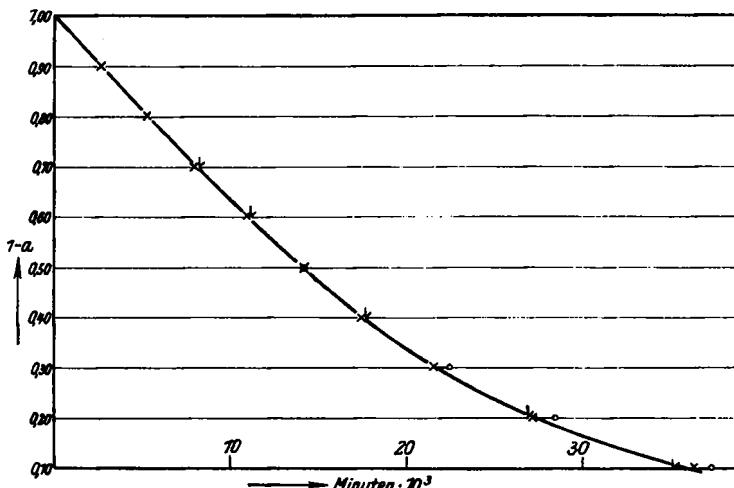
Wenn wir die Formel (10) zugrunde legen, erhalten wir auf diese Weise für die Spaltung der Cellulose bei 18^0 : $\frac{k_2}{k_1} = 2.7$; $k_2 = 1.07 \cdot 10^{-4}$; $k_1 = 0.40 \cdot 10^{-4}$ in guter Übereinstimmung mit dem in Tabelle 1 angegebenen extrapolierten $P_0 = 0.39 \cdot 10^{-4}$.

Mit $k_1 = 0.40 \times 10^{-4}$ und $k_2 = 1.07 \times 10^{-4}$ sind in der Tabelle 2 die Spalten (10) und (6; 10) berechnet.

In Figur 3 ist die mit diesen Konstanten k_1 und k_2 nach Formel (10) berechnete Kurve (1-a) zusammen mit den empirischen Daten (Kreuze) eingezeichnet. (Die Berechnung der Kurve gestaltet sich, wie angedeutet, am einfachsten, wenn durch Wahl der Zeiteinheit $k_1 = 2.303$ gemacht wird; die für $k_2/k_1 = 2.7$ zu verschiedenen Zeiten gültigen a-Werte können dann leicht aus Figur 1, bzw. einer entsprechenden Zahlen-Tabelle interpoliert werden). Wie man sieht, ist die Übereinstimmung von berechneter und experimenteller Kurve ausgezeichnet.

Im vorstehenden ist auf der Grundlage der Formel (10) die Voraussetzung gemacht worden, daß die Bindungen in der Cellobiose und -triose gleich rasch (Konstante k_2), alle übrigen nach Konstante k_1 gespalten werden. Die Formel (9) nimmt an, daß Cellobiose nach k_2 , alle übrigen Stücke nach k_1 abreagieren. Da k_2 gegeben ist ($1.07 \cdot 10^{-4}$) kann nach Figur 2 und Tabelle 3 mit Hilfe von $P_{(50)}$ das Verhältnis k_2/k_1 ermittelt werden. Es ist 2.35. Daraus folgt für k_1 der Wert 0.455×10^{-4} . Ein solcher Wert für $k_1 = P_0$ ist indessen, wie aus Tabelle 2 sofort ersichtlich, durch den Versuch ganz ausgeschlossen, indem ein solcher P-Wert erst vorgefunden wird, wenn bereits $\frac{1}{3}$ aller Bindungen in der Cellulose gespalten sind. Die Voraussetzungen der Formel (9) sind also nicht erfüllt.

Die Vollständigkeit verlangt, die Reaktion auch unter dem Gesichtspunkte der Bipsan-Hypothese von K. Hess anzusehen. In einem Biose-anhydrid wären 2 gleichwertige Bindungen vorhanden, die nach der Konstante k_1 reagieren. Wenn eine geöffnet wird, ist die andere verändert und reagiert als Cellobiose-Bindung nach k_2 . Dies sind die Voraussetzungen der Formel (II b) der voranstehenden Arbeit. Bei Zugrundelegung jener Formel erhalten wir $k_2/k_1 = 2.9$, k_1 also $= 0.37 \times 10^{-4}$ in ausreichender Übereinstimmung mit dem Versuch. Auch die zugehörige Kurve (Figur 3, Kreise) steht einiger-



Figur 3.

Ausgezogen: Nach (10) berechnete Spaltung der Cellulose bei 18°.

Kreise: (II b)

maßen im Einklang mit der gefundenen (Figur 3, Kreuze); die große Ähnlichkeit der Zahlenwerte der nach Formel (10) und (11b) berechneten Spaltungsgrade ließ dieses Ergebnis voraussehen. Mit $k_1 = 0.37 \times 10^{-4}$ und $k_2 = 1.07 \times 10^{-4}$ sind in der Tabelle 2 die Spalten (11b) und (7; 11b) berechnet.

Die Formel (10) ist jedoch der bessere Ausdruck, besonders für das Endstadium der Reaktion. Dasselbe wiederholt sich bei der Cellulose bei 30° und am Cellodextrin. Bei der Besprechung der polarimetrisch ermittelten Werte kommen wir auf diese Feststellung zurück.

Spaltung der Cellobiose und Cellulose bei 30°.

Tabelle 4. Cellobiose 30°.

Min.	ccm n_{10}^{\prime} Jod		α	$k \cdot 10^4$	
	I	II		titr.	opt.
0	9.80 ^{a)}	8.70 ^{a)}	0.72 ^{a)}	—	—
60	10.60	—	—	—	—
100	—	9.08	—	—	—
120	—	—	0.75	—	—
133	11.10	—	—	—	—
160	—	9.53	—	—	—
280	—	10.46	—	8.40	—
300	12.03	—	—	9.60	—
395	—	11.13	0.85	8.60	8.90
505	—	11.60	—	8.30	—
515	—	—	0.88	—	8.80
635	—	—	0.91	—	8.90
820	—	13.11	—	9.00	—
1100	15.40	—	—	9.00	—
1265	—	—	1.02	—	9.00
1280	15.80	—	—	8.74	—
1445	—	—	1.04	—	9.00
1500	—	14.85	—	8.60	—
1700	16.40	—	—	7.95	—
1790	—	15.67	—	9.70	7.70
1805	—	—	1.05	—	—
1970	—	15.79	—	9.20	—
2150	16.80	—	—	—	—
3235	—	16.76	—	—	—
3440	18.05	—	—	—	—
	18.70	17.16	1.16	—	—
			Mittel	8.82	8.90
				8.86	

Die Größe $P_{(50)}$ (nach Formel 2a) bei einer Spaltung von 50% ist $3.48 \cdot 10^{-4}$; k_2 ergibt sich aus der Spaltung der Cellobiose zu $8.86 \cdot 10^{-4}$. $k_2/P_{(50)} = 2.54$. Aus der Figur 2 wird hieraus unter Zugrundelegung von Formel (10) ein Verhältnis $k_2 : k_1 = 3.25$ ermittelt. Da die Konstante für Cellobiose (k_2) unter denselben Bedingungen = $8.86 \cdot 10^{-4}$ ist, berechnet sich k_1 zu 2.72,

^{a)} extrapoliert.

während 2.64 durch Extrapolation gefunden ist. Die aus diesem Konstanten-Verhältnis nach (10) konstruierte Kurve deckt sich vollständig mit der im Versuch ermittelten (3. und 4. Spalte der Tabelle 5).

Tabelle 5. Cellulose, 30°.

Min.	titrimetrisch				polarimetrisch		
	P. 10 ⁴	r-a			r-a'		
		gefunden	berechnet nach (10)	(11b)	gefunden	berechnet nach (6; 10)	(7; 11b)
0	(2.64) ⁸⁾						
382	2.77	0.9	0.899	0.900	0.868	0.876	0.880
760	2.94	0.8	0.802	0.797	0.752	0.764	0.767
1150	3.15	0.7	0.703	0.693	0.636	0.655	0.659
1556	3.28	0.6	0.602	0.594	0.532	0.550	0.558
1990	3.48	0.5	0.501	0.498	0.443	0.450	0.464
2480	3.70	0.4	0.399	0.405	0.345	0.352	0.373
3070	3.93	0.3	0.296	0.312	0.257	0.257	0.287
3760	4.28	0.2	0.204	0.228	0.168	0.172	0.208
4940	4.65	0.1	0.102	0.131	0.071	0.085	0.119

Die Berechnung nach Formel (9) würde bei gegebenem $k_2 = 8.86 \cdot 10^{-4}$ ein k_1 vom $3.2 \cdot 10^{-4}$ statt $2.6 - 2.7 \cdot 10^{-4}$ ergeben. Dieses Mißverhältnis sagt noch deutlicher als der Versuch von 18° aus, daß die Formel (9) auszuschließen ist. Auch die Biosan-Vorstellung (11b) ist an diesem Beispiel wie beim Versuch von 18° weniger gut durchführbar als die Kettenformel (10). Um nach (11b) bei 50-proz. Spaltung Übereinstimmung herzustellen, muß man ein Verhältnis $k_2 : k_1 = 3.55$ wählen ($k_1 = 2.5 \times 10^{-4}$).

Die optischen Werte eilen auch hier den titrimetrischen voraus.

Cellobextrin.

Das 2-mal mit Methylalkohol ausgekochte „Biosan“-acetat von K. Hess und H. Friese wurde 1-mal aus Chloroform und Methylalkohol in der Wärme langsam abgeschieden und nochmals mit Methylalkohol ausgekocht. $[\alpha]_{578}$ in Tetrachloräthan = -14.3^0 . Die Acetylgruppen wurden nach dem von E. Fischer angegebenen, von G. Zemplén weiter ausgebildeten Verfahren abgespalten; verwendet wurden nur die im Wasser unlöslichen Anteile des freien Dextrins. $[\alpha]_{578}$ in 2-n. Natronlauge = -9.95^0 .

Zu Tabelle 6: k_2 , die Konstante der Cellobiose, ist $1.07 \cdot 10^{-4}$; $P_{(50)}$ dieses Versuchs = $0.48 \cdot 10^{-4}$; $k_2/P_{(50)} = 2.23$; daraus folgt nach Formel (10), Figur 2: $k_2/k_1 = 2.76$; $k_1 = 0.390 \cdot 10^{-4}$. Dies ist derselbe Wert, der auch für die Cellulose gefunden wurde. Die Übereinstimmung mit der Kurve der Cellulose-Spaltung ist dementsprechend gut (Haken in Figur 3). Auch hier ist die Biosan-Formel (11b) der ungeeignetere Ausdruck.

Tabelle 6. Hydrolyse des Cellodextrins bei 18°.

Min.	titrimetrisch				polarimetrisch			
	P. 10 ⁴	I-a			I-a'			
		gefunden	berechnet nach		gefunden	berechnet nach		
			(10)	(11b)		(6; 10)	(7; 11b)	
0	(340)							
2900	0.365	0.90	0.889	0.890	0.820	0.866	0.858	
8480	0.420	0.70	0.686	0.680	0.630	0.635	0.641	
11350	0.450	0.60	0.587	0.583	0.540	0.532	0.543	
14400	0.480	0.50	0.491	0.491	0.443	0.438	0.452	
17900	0.513	0.40	0.392	0.400	0.350	0.342	0.365	
21900	0.550	0.30	0.297	0.312	0.260	0.255	0.282	
27500	0.585	0.20	0.196	0.218	0.180	0.165	0.195	
36500	0.630	0.10	0.094	0.120	0.100	0.077	0.106	

Tabelle 7. Spaltung bei 30°.

Min.	titrimetrisch				polarimetrisch			
	P. 10 ⁴	I-a			I-a'			
		gefunden	berechnet nach		gefunden	berechnet nach		
			(10)	(11b)		(6; 10)	(7; 11b)	
0	(2.55)							
390	2.70	0.9	0.898	0.897	0.900	0.875	0.878	
805	2.77	0.8	0.791	0.772	0.756	0.751	0.741	
1210	2.95	0.7	0.687	0.678	0.635	0.638	0.643	
1595	3.20	0.6	0.592	0.585	0.535	0.540	0.549	
2020	3.42	0.5	0.495	0.492	0.440	0.444	0.458	
2510	3.65	0.4	0.395	0.400	0.353	0.349	0.369	
3060	3.93	0.3	0.299	0.314	0.270	0.260	0.270	
3710	4.33	0.2	0.209	0.233	0.196	0.178	0.213	
4800	4.80	0.1	0.110	0.140	0.100	0.090	0.127	

$P_{(50)}$ ist $3.42 \cdot 10^{-4}$; $k_2/P_{(50)} = 2.60$; aus der Figur 2 Kurve 10 wird $k_2/k_1 = 3.35$ ermittelt. Da $k_2 = 8.86 \cdot 10^{-4}$ ist, folgt für $k_1 = 2.64 \cdot 10^{-4}$; gefunden wurde (durch Extrapolation) $2.55 \cdot 10^{-4}$. Die Übereinstimmung mit der nach Formel (10) konstruierten Kurve ist gut, dementsprechend deckt sich die Kurve des Dextrins mit der der Cellulose. Die optischen Daten eilen bei beiden Versuchen (18° und 30°) voraus. Für die Formeln (9) und (11b) gilt das bei der Cellulose Gesagte, wieder ist (10) der beste Ausdruck. Zur Berechnung der Tabellen 6 und 7 dienten dieselben Konstanten wie bei der Cellulose.

Maltose und Stärke.

I. Versuche bei 18°: Die Spaltung der Maltose, die zuerst untersucht wurde, folgt der Konstanten $1.60 \cdot 10^{-4}$, die sich in verschiedenen, sehr gut übereinstimmenden, titrimetrischen und optischen Versuchsreihen ergab. Die Versuchsdauer betrug je 2 Wochen.

Als Stärke-Präparat diente eine gereinigte lösliche Stärke von Kahlbaum, deren spezif. Drehungsvermögen in Formamid (0.5%) bei 5780 Å + 195° betrug. Eine Lösung von 8.1 g in 1 l 50-proz. Schwefelsäure dreht zuerst im 10-cm-Rohr beim gleichen Licht +1.66°, um im Verlaufe von 2–3 Wochen auf den Endwert +0.57° herabzusinken, denselben, den Glucose (9.0 g im 1) zeigt. Frische Glucose-Lösung dreht +0.58°, Maltose (8.4 g im 1) +1.24°.

Tabelle 8. Spaltung der Stärke bei 18°.

Min.	titrimetrisch				polarimetrisch			
	P. 10 ⁴	I-a			I-a'			
		gefunden	berechnet nach		gefunden	berechnet nach		
			(10)	(11b)		(6; 10)	(7; 11b)	
0	(1.07)							
930	1.11	0.90	0.895	0.891	0.940	0.914	0.909	
1930	1.16	0.80	0.792	0.795	0.850	0.826	0.827	
2970	1.20	0.70	0.698	0.693	0.760	0.740	0.733	
4160	1.24	0.60	0.596	0.593	0.660	0.644	0.638	
5415	1.28	0.50	0.502	0.501	0.560	0.551	0.546	
6880	1.33	0.40	0.409	0.409	0.470	0.456	0.453	
8770	1.37	0.30	0.312	0.314	0.370	0.354	0.353	
11400	1.41	0.20	0.211	0.215	0.260	0.243	0.245	
15800	1.46	0.10	0.107	0.112	0.150	0.126	0.130	

Aus der Hydrolyse der Maltose hat sich $k_2 = 1.6 \cdot 10^{-4}$ ergeben; $k_2/P_{(50)} = 1.25$. Aus diesem Wert wird nach der Figur 2, Kurve (10) das Verhältnis $k_2/k_1 = 1.34$ gefunden; also ist $k_1 = 1.19 \cdot 10^{-4}$, wenn die Formel (10) zugrunde gelegt wird. Durch Extrapolation aus den titrimetrisch ermittelten Konstanten wurde $1.07 \cdot 10^{-4}$ gefunden. Die nach Formel (10) konstruierte Kurve paßt gut zu der gefundenen.

Tabelle 9. Spaltung der Stärke bei 30°.

Min.	titrimetrisch				polarimetrisch			
	P. 10 ⁴	I-a			I-a'			
		gefunden	berechnet nach		gefunden	berechnet nach		
			(10)	(11b)		(6; 10)	(7; 11b)	
0	(8.25)							
125	8.44	0.90	0.898	0.900	0.915	0.917	0.918	
260	8.63	0.80	0.795	0.799	0.830	0.828	0.830	
407	8.80	0.70	0.698	0.700	0.735	0.740	0.741	
570	9.00	0.60	0.599	0.601	0.635	0.647	0.645	
755	9.18	0.50	0.500	0.503	0.533	0.549	0.548	
977	9.36	0.40	0.399	0.404	0.435	0.446	0.447	
1260	9.52	0.30	0.297	0.303	0.340	0.338	0.341	
1655	9.71	0.20	0.191	0.201	0.230	0.222	0.229	
2210	10.10	0.10	0.104	0.111	0.130	0.122	0.129	

Formel (11b) verlangt $k_2/k_1 = 1.37$ und $k_1 = 1.17 \cdot 10^{-4}$, Formel (9) $k_2/k_1 = 1.28$; während sich für oder gegen die Biosan-Formel (11b) hier nichts aussagen lässt, verlangt die Formel (9) für k_1 den zu hohen Wert $1.25 \cdot 10^{-4}$.

Hydrolyse der Maltose und Stärke bei 30° : 2 titrimetrische und 2 optische Bestimmungen der Maltose ergaben $k_1 = 11.5, 1.6, 11.8, 11.6 \cdot 10^{-4}$ Durchschnitt $11.6 \cdot 10^{-4}$. Die Reaktion ist in 2 Tagen beendet.

Zu Tabelle 9: k_2 , die Konstante der Maltose, ist $11.6 \cdot 10^{-4}$; $k_2/P_{(50)} = 1.265$. Daraus ergibt sich nach der Figur 2, Kurve (10) das Verhältnis $k_2/k_1 = 1.35$; $k_1 = 8.6 \cdot 10^{-4}$. Durch Extrapolation ist $8.25 \cdot 10^{-4}$ gefunden. Die Übereinstimmung mit der aus Formel (10) berechneten Kurve ist sehr gut.

Die Formel (11b) (Biosan) verlangt $k_2/k_1 = 1.40$, daraus würde sich k_1 zu $8.3 \cdot 10^{-4}$ ergeben in Übereinstimmung mit dem Versuch. Die aus der Formel (11b) berechnete Kurve stimmt ebenfalls sehr gut mit der gefundenen überein. Der Versuch entscheidet also nicht zwischen den beiden Formeln, weil die beiden Konstanten bei der Stärke zu nahe beieinander liegen. Schema (9) verlangt dagegen $k_2/k_1 = 1.29$ und daraus für $k_1 9.0 \cdot 10^{-4}$; dieser Wert ist bestimmt zu hoch.

Hydrolyse mit verdünnter Säure: Die früher mitgeteilte Übersicht über die Inversionskonstanten von Disacchariden und anderen Zucker-Derivaten vermögen wir durch einige weitere Konstanten zu ergänzen. Wie damals wurden gleiche Volumina 0.2-n. Zucker-Lösung und n-Schwefelsäure bei 70° zur Einwirkung gebracht. Die Konstanten sind auf Minuten bezogen.

	k
Gentiobiose	3.06×10^{-4}
Laevoglucosan	6.9×10^{-4}
Trimethyl-laevoglucosan	1.0×10^{-4}
Methyl-mannosid ($[\alpha]_{D}^{25} = +79^\circ$ in Wasser)	1.8×10^{-4}

Seither sind von E. A. Moelwyn-Hughes⁹⁾ zahlreiche Messungen ausgeführt worden, die sich folgendermaßen zu den unserigen in Beziehung bringen lassen: Für Cellobiose z. B. findet er in 4-proz. Lösung mit n-Salzsäure, auf Sekunden bezogen, bei 60° $k = 5.36 \cdot 10^{-8}$, bei $80^\circ 7.49 \cdot 10^{-5}$. Daraus ergibt sich die Konstante k für $70^\circ = 2.06 \cdot 10^{-5}$ (indem $\log K_T = \log K_{T_1} - \frac{T_1 - T}{T_1 - T_2} \cdot \frac{T_2}{T} \cdot \log \frac{K_{T_1}}{K_{T_2}}$); auf Minuten bezogen = $12.36 \cdot 10^{-4}$; für $1/2\text{-}n.$ Säure ist etwa²⁾ $6 \cdot 10^{-4}$ zu setzen und für Schwefelsäure, deren hydrolytische Wirksamkeit rund die Hälfte der Salzsäure beträgt¹⁰⁾, etwa $3 \cdot 10^{-4}$, während wir $3.4 \cdot 10^{-4}$ gefunden haben. Eine genauere Umrechnung von Salzsäure auf Schwefelsäure ist nicht möglich, weil die mit diesen Säuren gemessenen Inversionskonstanten auch von der Zuckerart abzuhängen scheinen und an der Cellobiose noch nicht bestimmt sind.

Weniger gut stimmen unsere Messungen mit denen von K. H. Meyer, H. Hopff und H. Mark (l. c.) überein. Sie messen die Maltose unter Bedingungen, die nur in der Konzentration des Zuckers (0.5%), wir verwenden

⁹⁾ Transact. Faraday Soc. **24**, 309 [1928], **25**, 81, 503 [1929].

¹⁰⁾ W. Ostwald, Journ. prakt. Chem. [2] **29**, 385 [1884], **31**, 312 [1886]; A. v. Sigmond, Ztschr. physikal. Chem. **27**, 386 [1898].

3.42%), abweichen. In dieser größeren Verdünnung sollte nach älteren Erfahrungen auf dem Zuckergebiet¹¹⁾ die Konstante niedriger ausfallen; wir haben bereits früher und auch jetzt wieder in der höheren Konzentration titrimetrisch und optisch $6.0 \cdot 10^{-4}$ gefunden, während die genannten Autoren bei der von ihnen gewählten niedrigeren Konzentration den zu hohen Betrag von $11.0 \cdot 10^{-4}$ erhalten. Wegen dieser Abweichung haben wir ihren Versuch nachgearbeitet und finden unter den von ihnen angewendeten Bedingungen $5.7 \cdot 10^{-4}$. Bei 80° finden wir dagegen in ausreichender Übereinstimmung mit ihrem Wert ($24.3 \cdot 10^{-4}$) $23.2 \cdot 10^{-4}$. Ihrer Betrachtung über den z-stufigen Abbau der Stärke, die sich auf die Konstanten der Maltose stützt, können wir nicht beipflichten. Die von ihnen angewandte Formel ist bereits in der voranstehenden Abhandlung besprochen.

Im Zusammenhang mit der Arbeit der Hrn. K. H. Meyer, H. Hopff und H. Mark sei noch erwähnt, daß die Spaltungsgeschwindigkeit der Stärke auch in verd. Säure bei 70° einen deutlichen Gang zeigt, der polarimetrisch und jodometrisch festgestellt wurde. P bewegt sich zwischen 3 und $4 \cdot 10^{-4}$.

Die Geschwindigkeit der Spaltung des Inulins ist von einer ganz anderen, viel höheren Größenordnung.

Das optische Drehungsvermögen.

Cellulose dreht in 50-proz. Schwefelsäure kaum merklich nach rechts. Bei der von uns verwendeten Konzentration — $\frac{1}{20} C_6H_{10}O_5$ im Liter — wird im 10-cm-Rohr $+0.01 - 0.02^\circ$ abgelesen. Im Laufe von Wochen steigt die Drehung auf $+0.57^\circ$, denselben Wert, den Glucose selbst nach längerem Stehen in Schwefelsäure zeigt. Eine frisch bereitete Glucose-Lösung dreht nur sehr wenig höher: $+0.58^\circ$.

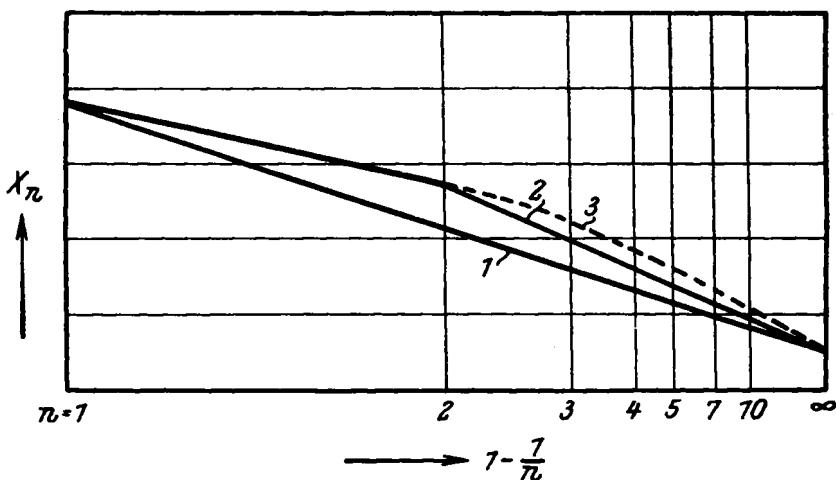
Die Spanne vom Anfangs- bis zum Endwert wird bei optischer Beobachtung erst in beschleunigtem, zu Ende aber verlangsamtem Tempo durchmessen im Vergleich zu dem titrimetrisch ermittelten Verlauf. Wenn z. B. die Titration ergibt, daß noch 50 % der Cellulose-Bindungen ungelöst sind ($1 - a = 0.50$), so zeigt die polarimetrische Beobachtung, falls interpretiert nach Formel 3, nur noch 43.5 % unveränderter Bindungen an ($1 - a' = 0.435$). Die Erklärung für diese stets wieder gefundene Erscheinung dürfte in der Unrichtigkeit des für die Berechnung des Spaltungsgrades verwendeten Ansatzes (3) liegen. Die nach (3) definierte Größe a' ist nämlich, wie wir zeigen wollen, mit dem Spaltungsgrade a nach (1) nur identisch, wenn die Voraussetzung gemacht wird, daß das durchschnittliche Drehungsvermögen des einzelnen Kettengliedes in einem Bruchstück von n Teilchen gleich ist:

$$X_n = X_\infty - \frac{X_\alpha - X_1}{n} \dots \dots \dots (4)$$

(vergl. Figur 4, Kurve 1), so daß also beispielsweise das Drehungsvermögen der Glucose-Einheit in den Biosen ($n = 2$) genau in der Mitte liegen würde zwischen dem der Monosen und dem in Polysacchariden. Eine genaue Begründung dieses Ansatzes kann nicht gegeben werden; er ist nur dadurch

¹¹⁾ E. F. Armstrong, Proceed. Roy. Soc. 74, B. 188 [1904]; E. Armstrong u. R. J. Caldwell, Proceed. chem. Soc. London 78, 526 [1907]; A. v. Sigmund, l. c.

nahe gelegt, daß mit zunehmendem n das Drehungsvermögen X_n asymptotisch in den Wert X_∞ überzugehen hat.



Figur 4.

Abhängigkeit des Drehungsvermögens der Glucose-Einheit (X_n) von der Größe (n der Bruchstücke):

1) nach Ansatz (4), 2) nach Ansatz (5), 3) Wahrscheinlich richtige Interpolation.

Beim Spaltungsgrad $a = \frac{\Sigma z_n}{N}$ (vergl. voranstehende Abhandlung) ist dann die beobachtete Drehung:

$$\Psi = \Sigma z_n n X_n = N X_\infty - \Sigma z_n (X_\infty - X_1) = N [X_\infty - a (X_\infty - X_1)].$$

Zu Anfang des Versuchs würde sein $\Psi_0 = N X_\infty$; zu Ende des Versuchs $\Psi_\infty = N X_1$, so daß, wie vorhin behauptet, der titrimetrisch gemessene Spaltungsgrad a mit dem gemäß (3) aus der Rotation gefundenen a' -Wert übereinstimmt:

$$\frac{\Psi - \Psi_0}{\Psi_\infty - \Psi_0} = a' = \frac{-a (X_\infty - X_1)}{X_1 - X_\infty} = a.$$

Nun zeigt sich eine Abweichung vom Ansatz (4) schon z. B. bei der Cellulose: Während ihre Jodzahl, auf die Glucose-Einheit bezogen, die Hälfte derjenigen der Glucose ist, liegt ihr Drehwert höher als dieser Stellung in der Mitte zwischen Cellulose und Glucose entspricht: in der oben angegebenen Konzentration wird $X_2 = +0.37^\circ$ gemessen, während es nach (4) $+0.58^\circ + 0.01$ $\underset{2}{=}$ 0.295° sein müßte. X_a ist also höher, als nach (4) zu erwarten wäre.

Es liegt nahe, anzunehmen, daß dementsprechend auch die Triose etc. etwas stärker drehen werden als nach (4) berechnet, und man kann versuchen, eine bessere Annäherung zu erhalten etwa durch den Ansatz:

$$X_n = X_\infty - 2 \frac{X_\infty - X_2}{n}; \quad (n > 2) \dots \dots \dots \quad (5)$$

(Kurve 2, Figur 4); in diesem Falle ergibt die oben durchgeführte Rechnung:

$$a' = \frac{\psi - \psi_0}{\psi_\infty - \psi_0} = a + \left(a - \frac{z_1}{N} \right) \frac{X_\infty + X_1 - 2X_2}{X_\infty - X_1} \dots \quad (6).$$

wo a den titrimetrisch (nach (1)) ermittelten wahren Spaltungsgrad, z_1 die Zahl der im Hydrolysen-Gemisch enthaltenen Monosen, N die Zahl der ursprünglich vorhandenen Bindungen bedeutet. Für den Fall, daß sämtliche Bindungen mit der Konstante k_1 reagieren, hätte man nach Formel (1) der voranstehenden Abhandlung einfach $z_1/N = a^2$ zu setzen. In allen anderen Fällen muß z_1 gesondert ermittelt werden.

Der in (6) vorkommende Faktor $\frac{X_\infty + X_1 - 2X_2}{X_\infty - X_1}$ ist für den Fall der Cellulose ($X_\infty = 0.01$; $X_1 = 0.58$; $X_2 = 0.37^\circ$) gleich 0.264, für den Fall der Stärke ($X_\infty = 1.66$; $X_1 = 0.58$; $X_2 = 1.24$) gleich -0.207. Wenn der Spaltungsgrad a nach Formel (10) (der voranstehenden Abhandlung) berechnet wird, so findet sich das zu verschiedenen Zeiten in (6) einzusetzende z_1/N aus:

$$\frac{z_1}{N} = 1 - 2 \frac{(k_1 - k_2)(3k_1 - 4k_2)}{(3k_1 - 2k_2)(3k_1 - k_2)} e^{-3k_1 t} + \frac{(k_1 - k_2)(4k_1 - 3k_2)}{(2k_1 - k_2)(4k_1 - k_2)} e^{-4k_1 t} \\ - 12 \frac{k_1^2}{(4k_1 - k_2)(3k_1 - k_2)} e^{-k_2 t} + \frac{k_1^2}{(2k_1 - k_2)(3k_1 - 2k_2)} e^{-2k_2 t}. \quad (6; 10).$$

Wenn die Biosan-Theorie zugrunde gelegt wird (Formel 11b), so gibt eine analoge Betrachtung anstatt (6) die Beziehung:

$$a_1 = a + \frac{k_1}{k_2 - 2k_1} [e^{-2k_1 t} - e^{-k_2 t}] \frac{X_\infty + X_1 - 2X_2}{X_\infty - X_1} \quad (7; 11b).$$

wo X_∞ das Drehungsvermögen der Glucose-Einheit im Biosan ist, so daß die X enthaltenden Faktoren in (6) und (7) identisch sind.

Die Formeln (6) und (6; 10) bzw. (7; 11b) gestatten offenbar, bei gegebenen Werten von k_1 und k_2 , zu einem jeden titrimetrisch ermittelten Spaltungsgrad, bzw. zu der ihm entsprechenden Zeit, eine Größe a' zu berechnen, die mit den aus den optischen Daten nach (3) berechneten a' -Werten übereinstimmen müßte, wenn die (6) bzw. (7) entsprechenden Voraussetzungen erfüllt sind. Die Durchführung des Vergleichs in den oben mitgeteilten Tabellen läßt ersehen, daß eine genaue Übereinstimmung in keinem der beiden betrachteten Fälle erzielt wird, daß aber durchwegs, vor allem gegen Ende der Reaktion, die nach Formel (6; 10) berechneten Zahlen besser mit dem Versuch in Übereinstimmung stehen als die nach (7; 11b) ermittelten. Im allgemeinen bleiben bei Cellulose und Celloextrin die nach (6; 10) berechneten a' -Werte hinter den gefundenen ein wenig zurück. Größe und Richtung der verbleibenden Abweichung deutet darauf hin, daß das Drehungsvermögen von Triosen, Tetraosen usw. eher etwas höher liegen dürfte als dem Ansatz (5) entspricht und etwa durch die in Fig. 4 gestrichelt gezeichnete Kurve 3 richtig wiedergegeben würde. Genau derselbe Effekt, nur mit umgekehrten Vorzeichen, zeigt sich bei der Stärke (dies röhrt daher, daß die Maltose (+1.24°) unter den obigen Bedingungen 0.12° höher, d. h. nach der Stärke zu dreht, als ihrer Stellung in der Mitte zwischen Glucose (0.58°) und Stärke (1.66°) entsprechen würde, und daß dementsprechend in (6; 10) und (7; 11b) das zu a hinzutretende Zusatzglied negativ wird). Im Falle der Formel (6; 10) lassen sich

also die verbleibenden Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung der Tendenz nach zwanglos erklären.

Dies ist jedoch durchaus nicht der Fall bei der Formel (11b). Im Gegensatz zu den Formeln (5), (6) und (6; 10), die ihren Voraussetzungen nach nur Näherungsformeln sind, verlangt die Biosan-Theorie exakte Gültigkeit der Formeln (11b) und (7; 11b). Die Abweichungen, die obendrein größer sind als nach den anderen Formeln, sowohl erstens bei Berechnung des Spaltungsgrades nach (11b), wie zweitens beim Vergleich der titrimetrischen mit den optischen Daten nach (7; 11b) lassen sich nicht mit der Ungenauigkeit irgendwelcher Ansätze begründen und könnten nur durch Versuchsfehler gedeutet werden. Aber die Größe und gleiche Tendenz der Abweichung sowohl bei Cellulose wie bei Celloextrin und das Vorhandensein auch bei recht verschiedenen Temperaturen macht eine solche Erklärung recht unwahrscheinlich. Unsere gesamten reaktionskinetischen und optischen Feststellungen sprechen somit entschieden zugunsten einer Auffassung, die in der Formel (10) der vorstehenden und dem Ansatz (5) dieser Abhandlung in erster Annäherung ihren Ausdruck findet.

Die noch verbleibenden Abweichungen deuten darauf hin, daß das Drehungsvermögen der höheren Bruchstücke (Triosen, Tetraosen usw.) eher noch etwas höher liegen dürfte als dem Ansatz (5) entspricht und etwa durch die in Figur 4 gestrichelt gezeichnete Kurve 3 richtig wiedergegeben würde.

Alle in den Tabellen aufgeführten und im Text diskutierten Drehwerte bedeuten die ablesbare Drehung α für $\lambda = 5780 \text{ Å}$ im 10-cm-Rohr, und zwar in Lösungen, die nach beendeter Hydrolyse 9 g Glucose im Liter enthalten. Die Beziehung von a zu a^1 scheint uns so gut gesichert zu sein, daß bei künftigen Versuchen die mit weniger Streuung behafteten optischen Ablesungen stärker in Rechnung gestellt werden können, als wir es in dieser Arbeit zu tun gewagt haben.

Aktivierungswärmen.

Im vorstehenden sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Aufspaltung der einzelnen Bindung im hochmolekularen Aggregat (k_1) und im Disaccharid (k_2) bei 18° und 30° wie folgt bestimmt worden:

	$10^4 k_1$ bei 18°	$10^4 k_1$ bei 30°	$10^4 k_2$ bei 18°	$10^4 k_2$ bei 30°
Cellulose	0.40	2.72	Celllobiose	1.07
Stärke	1.19	8.6	Maltose	8.86 11.6

Man kann diese Daten dazu verwenden, um die für die Aufspaltung dieser Bindungen maßgebenden Aktivierungswärmen zu finden; denn es ist bekanntlich die Geschwindigkeitskonstante:

$$k_T = A \cdot e^{-U/RT},$$

wo A einen von sterischen Bedingungen beeinflußten Proportionalitätsfaktor, U die Aktivierungswärme bedeutet. Wenn k_T für zwei verschiedene Temperaturen gemessen ist, kann also sowohl der sterische Faktor wie die Aktivierungswärme berechnet werden. Man erhält hierbei:

$$\text{bei Cellulose: } U = 28.100 \text{ Cal/Mol}$$

$$A \cdot 10^{16} = 4$$

$$\text{Celllobiose: } U = 31.000 \text{ Cal/Mol}$$

$$A \cdot 10^{16} = 1300$$

$$\text{Stärke: } U = 29.000$$

$$A \cdot 10^{16} = 50$$

$$\text{Maltose: } U = 29.000 \text{ Cal/Mol}$$

$$A \cdot 10^{16} = 70$$

Während die Aktivierungswärmen von Stärke und Maltose nicht mit genügender Sicherheit als von einander verschieden betrachtet werden können, liegt zwischen Cellulose und Cellobiose ein deutlicher Unterschied vor, der außerhalb der Fehlergrenzen liegt. Dabei ist bei der Cellulose die Aktivierungswärme auffallenderweise kleiner als bei der Cellobiose. Das heißt also, daß die Energie, die aufzubringen ist, um eine Bindung in der Cellulose zu lösen, kleiner ist als im Falle der Cellobiose. Dies müßte zunächst erwarten lassen, daß die Geschwindigkeitskonstante der Cellulose bei gegebener Temperatur höher liegen würde, als die der Cellobiose. Daß dies aber nicht der Fall ist, muß der Größe des sterischen Faktors zugeschrieben werden, der bei der Cellulose viel ungünstiger liegt als bei der Biose. Dies bedeutet, daß die verhältnismäßig kleinere Aktivierungs-Energie bei der Cellulose in viel speziellerer, den neuen sterischen Verhältnissen angepaßter Form vorhanden sein muß, damit eine Auflösung der Bindung erfolgen kann. In ähnlichem Sinne, aber viel weniger ausgesprochen, liegen die Verhältnisse bei Stärke und Maltose.

Einheitlichkeit der Bindungen.

Obgleich oben gezeigt wurde, daß die Drehungsänderung von den Polysacchariden über die Oligosaccharide bis zu den Monosen nicht linear verläuft, lassen sich dennoch aus dem Drehungsvermögen Schlüsse auf die Art der Bindungen ziehen. Wenn man die Drehung äquimolekularer Lösungen der Gleichgewichts-Formen von Cellobiose (+0.37) und Maltose (+1.21) addiert und halbiert (0.79), so gewinnt man in einer gewissen Annäherung die Drehung einer 4-(α,β)-Glucosidyl-glucose, also einer Maltose oder Cellobiose, die an der Disaccharid-Bindung inaktiv ist. Daß von hier zur Cellulose (+0.01) die Drehung fast ebensoweit nach links verschoben ist wie zur Stärke (+1.66) nach rechts, ist in dieser Genauigkeit ein Zufall, begründet ist aber die starke Linksverschiebung im einen, die noch stärkere Rechtsverschiebung im anderen Falle durch den einheitlichen Aufbau der Cellulose aus β -, der Stärke aus α -glucosidischen Resten. In diesem Sinne, unter Betonung der Verschiebung der Drehung, nicht ihres quantitativen Wertes, schließen wir uns den Betrachtungen früherer Autoren¹²⁾ über den einheitlichen Aufbau der Cellulose und Stärke an.

Auch die oben durchgeführten kinetischen Betrachtungen schließen bei der Cellulose eine zweite Verknüpfungsart neben der Cellobiose-Bindung aus. Da die Methyl-cellulose ausschließlich in 2. 3. 6-Trimethyl-glucose zerfällt, käme nur die Maltose-Bindung in Betracht oder eine α - oder β -Bindung am Kohlenstoffatom 5. Ein schwerer als Cellobiose oder ebenso spaltbares Disaccharid ist ausgeschlossen, weil es neben der Cellobiose in erheblichen Mengen auftreten müßte. Ein leichter spaltbares, wie die Maltose, die fast $1\frac{1}{2}$ -mal so rasch reagiert, würde sich durch einen rascheren Reaktionsverlauf bemerkbar machen.

Die Celloisobiose, die eine Zeitlang in der Cellulose-Literatur eine Rolle gespielt hat, und leicht in Cellöbiose übergehen soll, kann nicht als erwiesen gelten.

¹²⁾ H. Mark u. K. H. Meyer, Ztschr. physikal. Chem. (B) 2, 115 [1929]; K. H. Meyer, H. Hopff u. H. Mark, B. 69, 1103 [1929].

Auch für eine andere Vorstellung, das Aufschlagen der Pyranringe und die Bildung regelmäßiger Brücken von Kette zu Kette findet sich in dem gegebenen Reaktionsschema kein Raum. Die strukturremischen Versuche allein konnten diese Möglichkeit bisher nicht ausschließen^{22).}

Länge der Ketten.

Beim Cellodextrin ist der Jodverbrauch zu Beginn merklich größer (extrapoliert 0.55 ccm $n/_{10}$ für 0.162 g) als bei der Cellulose, die weniger als 0.4 ccm verbraucht. Das bedeutet, daß die durchschnittliche Kettenlänge dieses Cellodextrins etwa 30—40 Glucosen, das mittlere Molekulargewicht 5—7000 beträgt. Dieser Molekulargewichts-Wert ist größer, als ihn M. Bergmann und H. Machemer¹³⁾ für Cellodextrin-acetate nach Hess und H. Friese¹⁴⁾ finden (maximal 13 Glucosen, Molekulargewicht ohne Acetyle 2100). Den Unterschied erklären wir daraus, daß M. Bergmann und H. Machemer die Acetate verwendeten, während wir aus diesen das freie Dextrin herstellten und hierdurch eine Absonderung niedriger, wasserlöslicher Anteile vornahmen, die den Acetaten hartnäckig anhaften.

Da die Cellulose etwa 0.4 ccm $n/_{10}$ -Jod verbraucht, müssen ihre Ketten durchschnittlich 50 Glucosen enthalten. Die Dextrin-acetate werden durch schonenden, früh unterbrochenen, acetolytischen Abbau der Cellulose hergestellt. Es mögen dabei 5% der vorhandenen Bindungen gelöst werden. Die entstandenen freien Aldehydgruppen gehören zum Teil kleinen Spaltstücken an, die entfernt werden. Was als Dextrin übrig bleibt, besteht immer noch aus sehr großen Bruchstücken. Eine solches Dextrin repräsentiert eine Cellulose, die zu etwa 1% abgebaut ist. Wegen dieses geringen Betrages ist im Reaktionsverlauf kein Unterschied von der Cellulose wahrzunehmen.

Das Cellodextrin steht mit einer spezif. Drehung in Schwefelsäure von +2—3° an der erwarteten Stelle auf der Linie der Spaltstücke zwischen Cellulose ($[\alpha]_{578} = +1.5^\circ$ in 50-proz. Schwefelsäure) und Cellobiose (+43.3°) bzw. Glucose (+64.4°). Das Dextrin-acetat verhält sich entsprechend.

Bekanntlich sind bisher außer der Kupfer- und Jodzahl keine Anzeichen für das aldehydische Ende der Cellulose-Ketten aufgefunden worden. Wir glauben, daß die Cellulose-Ketten zur Hauptsache noch wesentlich länger sind, als die Durchschnittszahl von mindestens 50 Glucose-Einheiten angibt. Denn man braucht nur die sehr wahrscheinliche Gegenwart winziger Beimengungen niederer Kohlehydrate in der nativen Cellulose anzunehmen, um mit ihnen die Jod- und Kupferzahl zu erklären, und kann alsdann Cellulose-Stränge vermuten, die Hunderte von Glucose-Resten enthalten. Ebenso gut wie die bündelweise Anordnung von einigermaßen gleich langen Ketten mit 60—100 Einheiten, wie sie H. Mark und K. H. Meyer für die Cellulose-Kristalliten vorgeschlagen haben, lassen sich Stränge krystallinischen Aufbaues denken mit sehr ungleichen, aber sehr langen Ketten-Molekülen, die sich mit kürzeren Stücken abwechseln, so daß auf durchschnittlich 60—100 Glucosen eine Störung kommt, die sich im Röntgen-Bild zu erkennen gibt. In welchem Maße diese allgemeinere Auffassung im Sinne der genannten Forscher spezialisiert werden kann, entzieht sich unserer Beurteilung.

¹³⁾ B. 63, 316 [1930].

¹⁴⁾ A. 450, 40 [1926].

¹⁵⁾ K. Hess u. C. Trogus, B. 61, 1982 [1928].

Beim Cellodextrin (mittlere Kettenlänge etwa 30–40 Glucosen) sind dagegen durch Fraktionierung kürzere Kettenglieder ausgeschieden, so daß die Kettenlänge nicht so stark variiert. Auch die ganz großen Stücke fehlen in diesem Material. Darauf beruht der bedeutende Unterschied, der sich zwischen Cellulose und Cellodextrin in vielen äußereren Eigenschaften, wie Löslichkeit und Viscosität, zeigt.

Aus dem Jodverbrauch der von uns verwendeten Stärke (0.7 ccm $n/10$ für 0.162 g) kann auf eine mittlere Kettenlänge von 25–30 Glucose-Resten geschlossen werden. In Formamid hat das Präparat in 5-proz. Lösung eine spezif. Drehung von +195°. Da es Stärke-Sorten gibt, die höher, bis zu 220°, drehen¹⁶⁾, kann angenommen werden, daß unser Präparat durch die Vorbehandlung bereits ein wenig abgebaut ist. R. Kuhn hat Stärke bis zum Verschwinden der Jod- und Kupfer-Reaktion reinigen können.

Der Abbau der Polysaccharide im Lichte der gewonnenen Ergebnisse.

Wollte man die Formel 10, die sich als die beste Grundlage für die Betrachtung erwiesen hat, wörtlich auf die Cellulose oder Stärke anwenden, so müßte man einen grundsätzlichen Unterschied machen zwischen Biose und Triose auf der einen und allen Stücken von der Tetraose aufwärts auf der anderen Seite. Im Gegensatz zu Biose und Triose enthält die Tetraose eine mittelständige Bindung neben 2 außenständigen; die Pentaose hat bereits 2 Mittelbindungen, und in den höheren Spaltstücken überwiegen diese rasch. Wenn die Mittelbindung nach k_1 , die Außenbindung nach k_2 reagiert, so wäre die Formel (10) eine erste, aber sehr schlechte Annäherung und könnte kaum zu einer Beschreibung der Versuchs-Ergebnisse dienen. Wenn dagegen den Außenbindungen höherer Spaltstücke Konstanten mittlerer Größe zwischen k_1 und k_2 erteilt werden, so könnten wohl ganz brauchbare Ansätze erhalten werden. Wenn wir in ähnlicher Weise annehmen, daß etwa nur die eine Außenbindung, z. B. die zwischen der aldehydischen Glucose und der übrigen Kette (Endbindung) nach k_2 reagiert, alle übrigen Bindungen nach k_1 , so würde die Biose ganz nach k_2 reagieren. Es wären so viele Endbindungen im Hydrolysen-Gemisch vorhanden, wie Aldehydgruppen ohne die der Glucose. Es erscheint nicht ganz ausgeschlossen, daß den genannten Möglichkeiten, natürlich gehörig modifiziert, eine gewisse Realität zukommt, daß also die Glucosen am einen Ende oder an beiden der Kette etwas rascher (ungefähr nach k_2) abgespalten werden, während die übrigen Bindungen mehr oder weniger genau nach k_1 reagieren.

Mit diesem Hinweis kommen wir auf die Betrachtung über die Ausbeute an Biose zurück, von der wir ausgegangen sind. Sie war gültig unter der Voraussetzung, daß die Festigkeit der Bindungen sich zwar mit der Kettenlänge ändern darf, aber innerhalb einer jeden Kette oder eines Spaltstückes vollständig gleich sein muß. Werden jetzt einzelne Glucose-Moleküle von den Enden her rascher abgetrennt, was als möglich erkannt worden ist, so kann die während der Reaktion im gesamten gebildete Biose 67% nicht erreichen, ebensowenig würde jetzt die im homogenen System optimal auftretende Biosen-Menge 30% ausmachen können. Hierin mag ein weiterer

¹⁶⁾ K. H. Meyer, H. Hopff u. H. Mark, B. 62, 1103 [1929].

Grund für die Tatsache erblickt werden, daß die Ausbeute an Cellobiose-octacetat trotz seiner Krystallisationsfähigkeit und Schwerlöslichkeit 40% nur wenig übersteigt¹⁷⁾. Die Cellobiose-Menge, die neben der isolierbaren während der Reaktion entsteht, aber wieder zerstört wird, ist von den einzelnen Beobachtern verschieden angegeben worden. In der ersten Abhandlung dieser Reihe wurde als Mindestwert für die Gesamtmenge 61% ermittelt. Fast gleichzeitig haben P. Karrer und R. Widmer¹⁸⁾ „gegen 50% Cellobiose-Gehalt in der Cellulose“ gefunden, und neuerdings will C. C. Spencer¹⁷⁾ gleichfalls unsere höhere Zahl etwas herabsetzen. Wir nehmen an, daß der richtige Betrag zwischen 50 und 60 liegt.

Bei der Stärke ist wegen des geringeren Unterschieds der Konstanten, die den Anfang und das Ende der Abbau-Reaktion beherrschen, die Entscheidung schwieriger zu treffen; aber die völlige Analogie des Abbaues der beiden Polysaccharide und ihr optisches Verhalten machen es sehr wahrscheinlich, daß auch die Stärke Ketten-Struktur besitzt. Dieser Schluß ist umso wichtiger, als erst unlängst durch die Aufklärung der dimeren Acetoine¹⁹⁾, die ungewöhnlich stabile Molekülverbindungen sind, gezeigt wurde, daß — für die Stärke wenigstens — Bindungen kleiner Aggregate durch Gitterkräfte durchaus im Bereich der Möglichkeit liegen könnten. Weit schwieriger ist die Frage nach der Einheitlichkeit der Bindungen in der Stärke-Kette.

Das Disaccharid des Stärke-Abbaues, die Maltose, ist wegen geringerer Krystallisat-Fähigkeit schwerer zu erfassen als die Cellobiose. P. Karrer und C. Nägeli²⁰⁾ bauen Stärke mit Acetyl-bromid ab. Dabei bildet sich unter anderem Aceto-brom-maltose, die aber nicht als solche, sondern als Heptacetyl-maltose identifiziert wird. Von letzterer werden 14% der theoretisch möglichen Menge (wenn alle Stärke in Maltose umgewandelt würde) erhalten; die genannten Autoren nehmen jedoch an, daß vorher 35—40% der theoretisch möglichen Menge Aceto-brommaltose gebildet wird. Diese nach ihrer Angabe unsichere Zahl bedarf der Bestätigung. Sie ist um 5—10% höher, als bei einer Reaktion in homogenem System zu erwarten ist. Vielleicht ist die Erklärung allerdings sehr einfach. Die Glucosid-Bindung in der Aceto-brommaltose darf nicht unmittelbar mit einer Bindung innerhalb der Kette der acetylierten Stärke verglichen werden, und es ist, um die Anreicherung der Aceto-brommaltose in der Reaktionsmasse zu erklären, nur die Annahme nötig, daß sie langsamer mit Acetyl-bromid reagiere, als die Kettenbindungen. Diese Auffassung wird von P. Karrer und C. Nägeli selbst bestätigt. Sie geben an, daß die Aceto-brommaltose gegenüber überschüssigem Acetyl-bromid unter Bedingungen beständig ist, unter denen die Stärke angegriffen wird. Einer zweiten, mit den Maltose-Resten alternierenden, leichter lösbarer Bindung stehen außerdem die Beobachtungen über den Reaktionsverlauf im Wege. Die Vorstellung einer digonalen Schraubung braucht nicht herangezogen zu werden, um die bevorzugte Herauslösung von Aceto-brommaltose zu erklären²¹⁾.

¹⁷⁾ C. C. Spencer, Cellulose-Chemie 10, 61 [1929].

¹⁸⁾ Helv. chim. Acta 4, 174 [1921].

¹⁹⁾ W. Dirscherl u. E. Braun, B. 63, 416 [1930].

²⁰⁾ Helv. chim. Acta 4, 263 [1921]. ²¹⁾ K. H. Meyer, H. Hopff u. H. Marx, I. c.

Die Ausbeute an Maltobionsäure bei der Oxydation der Stärke ist unter diesem Gesichtspunkt gleichfalls von Interesse²³⁾.

Bekanntlich liefert die Stärke beim diastatischen Abbau nahezu die theoretische Menge Maltose, die je nach dem angewendeten Enzym in ihrer α - oder β -Form auftritt. Will man diese merkwürdigen, von R. Kuhn gefundenen und neuerdings von E. Ohlsson²³⁾ erweiterten Beobachtungen mit der Vorstellung einer gleichmäßigen Bindung aller Glucose-Reste im Kettenmolekül der Stärke vereinigen, so sind verschiedene Hilfsannahmen nötig (z. B. enzymatischer Abbau vom Ende her; Waldensche Umkehrung bei der Aufspaltung), die sich zwar, jede für sich, begründen lassen, in ihrer Gesamtheit aber dennoch zeigen, daß die Frage nach der Einheitlichkeit der Bindungen im Kettenmolekül der Stärke, das wir für gesichert halten, der weiteren Bearbeitung bedarf. Unsere Versuche sind eine Stütze für die Einheitlichkeit der Bindungen.

Nachdem die Schwierigkeit der Molekulargewichts-Bestimmung an Polysacchariden erwiesen und erklärt ist, liegt auch kein Grund mehr gegen die Annahme vor, daß trotz des niedrigen scheinbaren Molekulargewichts das Inulin als hochmolekulares Kettenmolekül mit der Cellulose und Stärke in eine Reihe zu stellen ist. Seine Zerfallsgeschwindigkeit ist von ganz anderer, höherer Größenordnung und erlaubt nur unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen die Herstellung von Derivaten, in denen das Molekül intakt ist.

Die Untersuchung hat ergeben, daß die neu erschlossenen Tatsachen mit der Kettenformel vereinbar sind, und daß eine einheitliche Deutung nur auf diesem Wege möglich ist. Bei der Cellulose konnte, und zwar auf Grund strukturchemischer Versuche am Polysaccharid selbst, die stets die Unterlage für alle weiteren Betrachtungen abgeben müssen, die Kettenformel schon früher gefordert werden²⁴⁾. Bei der Stärke ist die Entscheidung ebenfalls zugunsten der Kettenformel gefallen, und auch das Inulin gehört diesem Typus an.

Der Zellstoff-Fabrik Waldhof sprechen wir unseren verbindlichsten Dank für die gewährten Hilfsmittel aus.

²³⁾ M. Hönig und W. Ruziczka, Biochem. Ztschr. **218**, 397 [1930]. Leider fehlt hier die Angabe über die Ausbeute an reiner Maltonsäure. Rohausbeute 60—70 %.

²³⁾ R. Kuhn, A. **448**, 1 [1925]; E. Ohlsson, Ztschr. physiol. Chem. **189**, 17 [1930].

²⁴⁾ K. Freudenberg u. E. Braun, A. **460**, 288 [1928]; B. **62**, 384 Anm. 5 [1929].